

ПОЛУЧЕНИЕ И АРОМАТИЗАЦИЯ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ *цис*-4-МЕТИЛСУЛЬФОНИЛ-*цис*-5-АРИЛПРОЛИНОВ. НЕОБЫЧНЫЙ СИНТЕЗ 5-АРИЛ-2-АЦЕТИЛПИРРОЛОВ

© 2021 г. П. С. Петров^{а, *}, В. А. Калязин^а, Н. В. Сомов^б

^а ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»,
Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68

*e-mail: petrovpc@mrsu.ru

^б ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»,
Россия, 603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 12.11.2020 г.

После доработки 27.11.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

1-Бромвинил- и винил(метил)сульфоны вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с азометинидами, генерируемыми *in situ* из *N*-арилиминов этилового эфира глицина при действии ацетата серебра и триэтиламина (толуол, 20°C, 48 ч), с образованием этиловых эфиров 4-метилсульфонилзамещённых *цис*-5-арилпролинов. Бромзамещённые аддукты при нагревании с избытком ди-азабициклоундецена в ТГФ или этилатом натрия в этаноле превращаются в соответствующие этил-5-арил-1*H*-пиррол-2-карбоксилаты. Аддукты винил(метил)сульфона при нагревании с этилатом натрия в этаноле в запаянных ампулах при 90°C дают смеси этил-5-арил-1*H*-пиррол-2-карбоксилата и 5-арил-2-ацетилпиррола.

Ключевые слова: 1,3-диполярное циклоприсоединение, ароматизация, винил(метил)сульфон, 5-арилпролин, 5-арил-1*H*-пиррол-2-карбоксилат, 5-арил-2-ацетилпиррол

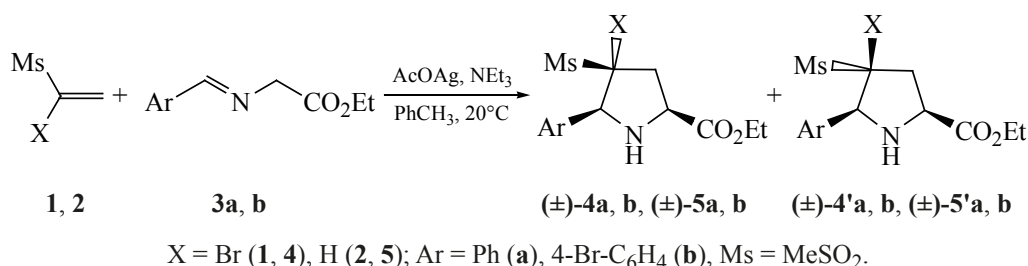
DOI: 10.31857/S0514749221020063

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, содержащие гетероциклическую систему пиррола, представляют практический интерес, прежде всего, благодаря проявлению ими высокой биологической активности [1–6]. Традиционные методы создания такой системы, как синтез Кнорра (Knorr) [7], Паля–Кнорра (Paal–Knorr) [8, 9], Ганча (Hantzsch) [10] и др., в последние годы расширились за счет новых подходов и модификаций [11–15]. Среди них важное место занимают методы ароматизации функционально замещённых производных пирролидина и дигидропиррола, включающие элиминирование галогеноводорода [16, 17], вторичного амина [18], азотистой кислоты [19, 20], циановодорода [21, 22], бензолсульфеновой кислоты [23,

24] или же окислительное декарбоксилирование [25]. Удобными предшественниками пирролов в ряде случаев оказываются арилсульфоны и ди(арилсульфоны) пирролидинового ряда, которые являются или промежуточными соединениями в синтезе пирролов [26–29], или получают специально, а затем при действии оснований (DBU, TMEDA и др.) элиминируют арилсульфиновую кислоту [30–33]. Образующийся из моносульфона дигидропиррол ароматизируется далее при нагревании в толуоле или при действии окислителя, например, 2,6-дихлор-4,5-дициано-1,4-бензохинона. Пирролидиновые ди(арилсульфоны) ароматизируются при последовательном отщеплении двух молекул арилсульфиновой кислоты [33]. Метилловые эфиры 4-бром-*цис*-4-фенилсульфонил-*цис*-5-

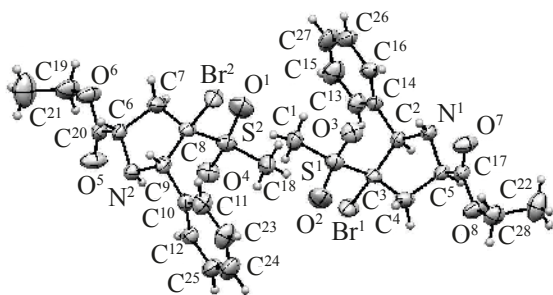
Схема 1



арилпролинов ароматизируются в метил-5-арилпиррол-2-карбоксилатах при действии избытка DBU в результате элиминирования HBr и PhSO₂H [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полагая, что в реакциях сульфонилазамещенных пирролидинов заложен значительный синтетический потенциал для перехода к функционализированным пирролам, а сами пирролидины представляют интерес в качестве веществ с потенциально высокой биологической активностью, мы обратились к изучению способов их получения на основе продуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения к 1-бромвинил- и винил(метил)сульфонам **1, 2** азометинилов, генерируемых *in situ* из арилальдиминол-этиловых эфиров глицина **3**. Взаимодействие осуществляли в толуоле в присутствии ацетата серебра и полуторакратного избытка триэтиламина при 20°C без доступа света [35]. В каждом случае были получены рацемические смеси этиловых эфиров (±)-*цис*-4-метилсульфонил- и (±)-*транс*-4-метилсульфонил-*цис*-5-арилпролинов **4a, b, 5a, b** и **4'a, b, 5'a, b** с существенным преобладанием (93–95%) первых из них (схема 1) [34].



Пространственное строение кристаллографически независимых молекул (2*S**,4*R**,5*S**)-этил-4-бром-4-метилсульфонил-5-фенилпирролидин-2-карбоксилата (**4a**) по данным PCA

Основные продукты реакций – пирролидины **4a, b, 5a, b** – выделены в виде рацематов в кристаллическом виде колоночной хроматографией на силикагеле. Их диастереомеры **4'a, b, 5'a, b** зафиксированы в реакционных смесях с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C по остаточным сигналам. Строение соединений **4a, b, 5a, b** устанавливали методами ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии с использованием гомо- и гетероядерных корреляций (¹H–¹H COSY, ¹H–¹H NOESY, ¹H–¹³C HMQC, ¹H–¹³C HMBC). В ИК спектрах этих соединений присутствуют интенсивные полосы поглощения при ~1100 и ~1300 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям сульфонильной группы. Сложноэфирная группа обнаруживается по интенсивной полосе валентных колебаний C=O при ~1725–1750 см⁻¹. Валентные колебания NH-группы проявляются слабой полосой при ~3300–3400 см⁻¹.

Необходимо отметить спектральные различия диастереомеров **4, 5** и **4', 5'**: сигналы протонов метилсульфонильной группы при ее *цис*-расположении в спектрах ЯМР ¹H ~ на 0.35 м.д. смещены в сильное поле по сравнению с сигналами такой же группы, находящейся в *транс*-положении. Очевидно, это связано с экранирующим эффектом арильного заместителя при атоме C⁴, также находящегося в *цис*-положении к сложноэфирной группе [36].

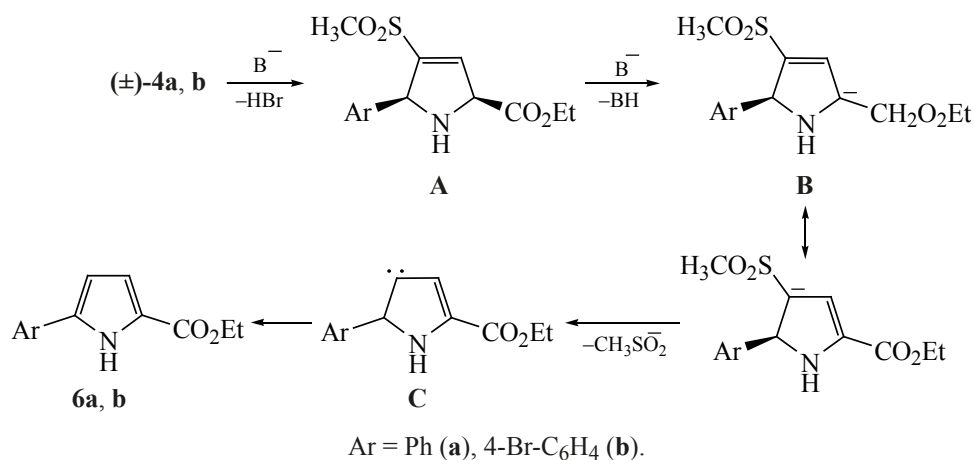
Однозначное подтверждение строения соединения **4a** получено в результате рентгеноструктурного анализа (РСА) его монокристаллов (см. рисунок, см. таблицу).

Таким образом, 1,3-диполярное циклоприсоединение этиловых эфиров альдиминол-глицина **3** к винилсульфонам **1, 2** в присутствии ацетата серебра и триэтиламина в толуоле происходит с

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры соединения **4a**

Параметр	Значение
Формула	C ₁₄ H ₁₈ BrNO ₄ S
Молекулярная масса	376.26
Сингония, <i>Z</i>	ромбическая, 8
Пространственная группа	P n a 21
<i>T</i> , К	293(2)
<i>a</i> , Å	14.2346(2)
<i>b</i> , Å	14.5534(2)
<i>c</i> , Å	15.2819(3)
α, град	90
β, град	90
γ, град	90
<i>V</i> , Å ³	3165.83(9)
<i>D_x</i> , г·см ⁻³	1.579
μ, мм ⁻¹	2.743
Поглощение <i>T_{min}</i> / <i>T_{max}</i>	0.675/0.824
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс)
<i>F</i> (000)	1536
Размер кристалла, мм	0.2184×0.0883×0.0839
Дифрактометр/Излучение/Монохроматор/ тип сканирования	Oxford Diffraction Gemini S/MoK _α , λ 0.71073 Å/ Графит/ω-сканирование
Диапазон θ, град	3.334–26.372
Диапазон индексов	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Измерено рефлексов: всего	45619
независимых	6347
с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5693
<i>R_{int}</i>	0.0418
Число уточняемых параметров	387
<i>GOOF</i>	1.042
<i>R</i> -факторы для <i>F</i> ₂ > 2 σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0311; w <i>R</i> ₂ = 0.0666
<i>R</i> -факторы для всех рефлексов	<i>R</i> ₁ = 0.0368; w <i>R</i> ₂ = 0.0686
Δρ(min/max), e·Å ⁻³	-0.3/0.312

Схема 2



высокой стереоселективностью, что обеспечивается участием в превращениях азометинида, существующего в виде металлодиполя [37]. Однотипность реагирования винилсульфонов **1**, **2** с альдоиминами, по нашему мнению, объясняется координацией иона серебра в переходном состоянии с кислородным атомом сульфогруппы, атомом азота и карбонильным атомом кислорода. Это возможно только при *эндо*-подходе реагента, приводящем к образованию аддуктов **4**, **5**. Минорные диастереомеры **4'**, **5'** получаются через энергетически менее выгодное переходное состояние при *экзо*-подходе реагента [36].

Нами установлено, что при кипячении этиловых эфиров пролинов **4a**, **b** в течение 10 ч в сухом ТГФ с добавкой двукратного избытка DBU наблюдается образование с выходом ~ 74% соответствующего этилового эфира 5-арил-2-пирролкарбоновой кислоты **6a**, **b** [34]. Те же самые продукты **6a**, **b** образуются с выходом 71–74% при нагревании соединений **4a**, **b** при 90°C в пятикратном избытке 2 М раствора этилата натрия в этаноле в запаянной ампуле в течение 25 ч (схема 2).

Соединения **6a** [38, 39] и **6b** [40], описанные в литературе, выделены в кристаллическом виде колоночной хроматографией на силикагеле и охарактеризованы спектральными методами. Их образование, по нашему мнению, включает первоначальное 1,2-элиминирование бромоводорода при действии основания, ведущее к 3,4-дигидропирролу **A**. Дальнейшее депротонирование этого соединения происходит из α -положения к сложно-

эфирной группе, что дает анион аллильного типа **B**. Последний в результате α -элиминирования метилсульфинат-аниона превращается в карбен **C**, испытывающий перегруппировку в конечный 5-арилзамещенный сложный эфир пиррола.

Мы установили также, что нагревание пирролидинов **5a**, **b** с этилатом натрия в этаноле в запаянной ампуле при 90°C в течение 25 ч приводит к образованию двухкомпонентной смеси, состоящей из сложного эфира **6a**, **b** и 2-ацетилпиррола **7a**, **b** в соотношении 1:4 и 1:4.5 соответственно (схема 3).

Смеси были разделены колоночной хроматографией на силикагеле. Известный [41, 42] 2-ацетилпиррол **7a** идентифицировали по литературным данным. Строение гетероароматического кетона **7b** устанавливали по его ИК спектрам, спектрам ЯМР ¹H и ¹³C.

Дегидросульфонирующее и дегидрирующее сульфонилазамещенных пирролидинов при действии оснований – DBU [32] и алкоголятов натрия [43] – имеет прецеденты в литературе. Неожиданным в нашем случае является то, что из соединений **5a**, **b**, помимо этиловых эфиров 2-пирролкарбоновой кислоты **6a**, **b**, параллельно обра-

Схема 3

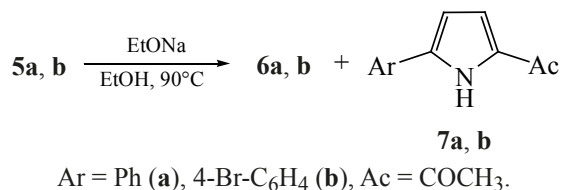
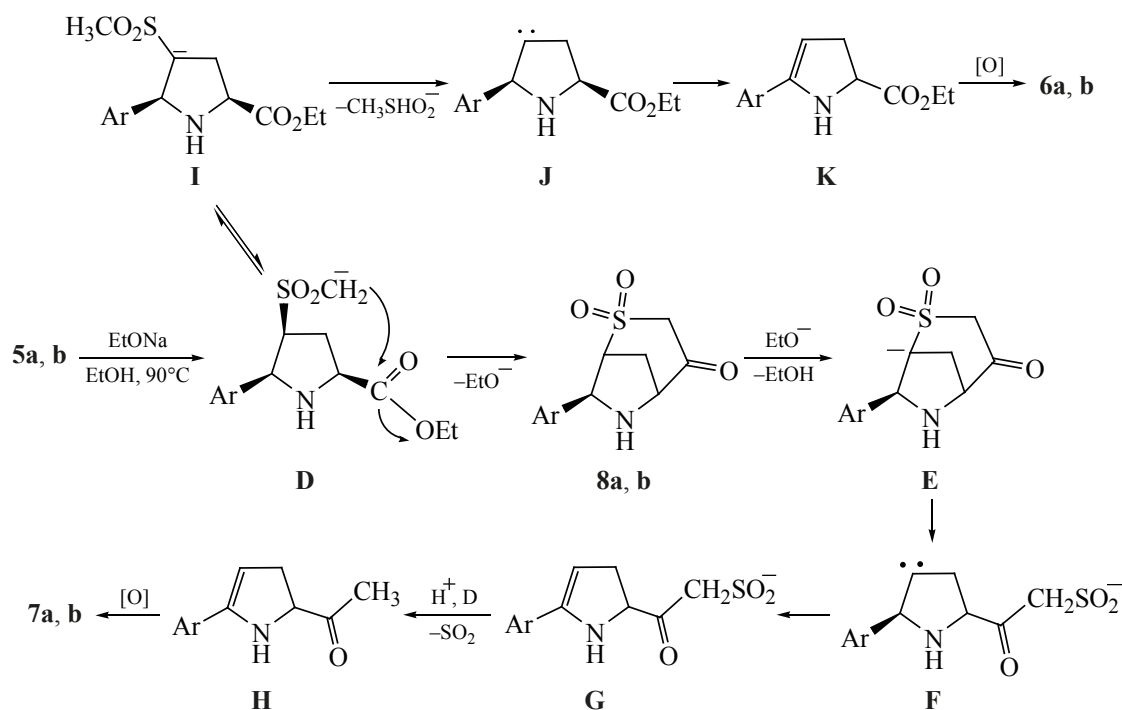


Схема 4



зуются 2-ацетилпирролы **7a, b**. Такой результат мы объясняем тем, что *цис*-расположение метилсульфонильной и этоксикарбонильной групп в соединениях **5a, b** благоприятствует внутримолекулярной конденсации с участием кинетически контролируемого карбаниона **D**, возникающего при действии основания. В результате формируется бициклический сульфенон **8a, b**. Из него при действии этилат-аниона генерируется α -сульфонилкарбанион **E**, который затем превращается в карбен **F** в результате α -элиминирования, перегруппировка карбена **F** может привести к производному дигидропиррола **G**. Далее следуют термическое элиминирование SO₂ с образованием дигидропиррола **H**, а затем дегидрирование с созданием конечного 2-ацетилпиррола (схема 4). Конечно, направление перегруппировки карбена **F** и детали превращений образующихся дигидропирролов могут быть и иными, но следует признать обязательным необходимость стадии их дегидрирования, ведущего к образованию ароматической системы пиррола.

В пользу предложенного механизма образования 2-ацетилпирролов **7** свидетельствует специальный эксперимент по получению бициклического соединения **8a** при обработке пирролидина **5a** *tert*-бутилатом калия в сухом ТГФ при 0°C.

Структура этого соединения, выделенного в кристаллическом виде, подтверждается спектрами ИК и ЯМР ¹H и ¹³C. При отнесении сигналов использовали методы корреляционной ЯМР спектроскопии (¹H-¹H COSY, ¹H-¹H NOESY, ¹H-¹³C HMQC, ¹H-¹³C HMBC).

При кипячении в этаноле в присутствии этилата натрия бициклический сульфенон **8a** деградирует в ацетилпиррол **7a**.

Происхождение этиловых эфиров 1*H*-пиррол-2-карбоновой кислоты **6a, b**, по нашему мнению, связано с превращениями карбаниона **I**, образующегося из пирролидинов **5a, b** в условиях термодинамического контроля. При α -элиминировании он переходит в карбен **J**, перегруппировка которого дает производное дигидропиррола **K**. Затем следует окислительное дегидрирование до конечного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HMQC, ¹H-¹³C HMBC и ¹H-¹H NOESY получе-

ны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (Япония) при 400 и 100 МГц соответственно в CDCl_3 . Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов (δ_{H} 7.26 м.д.) или углеродных атомов (δ_{C} 77.16 м.д.) CDCl_3 . ИК спектры сняты на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02 (Россия) в таблетках KBr. Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube (Германия). Масс-спектры получены с использованием системы KONIK RBK-HRGC5000B-MSQ12 фирмы KONIXBERT HI-TECH, S.A (Испания). Ионизация электронным ударом, $U_{\text{ион}}$ 70 эВ. Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-254, элюент – петролейный эфир–этилацетат (2:1), проявление в УФ свете или параами йода. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/60 μ (Merck); элюент – легкий петролейный эфир–этилацетат (4:1). Триэтиламин, DBU, ацетат серебра компании Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Винилсульфоны **1** [44], **2** [45] получены по литературным методикам. *N*-Арилальдимины этилового эфира глицина **3a**, **b** синтезированы по методике [35].

Сульфонилзамещенные этиловые эфиры цис-5-арилпролина 4a, b, 5a, b (общая методика). К защищённому от света раствору 10 ммоль соответствующего *N*-арилальдимины этилового эфира глицина **3a**, **b** в 20 мл сухого толуола в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании добавляли 2.5 г (15 ммоль) безводного CH_3COOAg . Через 15 мин приливали раствор 11 ммоль винилсульфона **1**, **2** в 10 мл сухого толуола. К полученной суспензии быстро прибавляли 2 мл (15 ммоль) сухого триэтиламина. Перемешивание продолжали в инертной атмосфере в защищённой от света колбе в течение 2 сут. Реакционную смесь разбавляли двукратным по объёму количеством CH_2Cl_2 и фильтровали. Фильтрат промывали 2×20 мл насыщенного раствора NH_4Cl и водой; органическую фазу сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли на ротормном испарителе, остаток анализировали по ЯМР ^1H и ТСХ. Во всех случаях были получены смеси рацемических пирролидинов **4a**, **b**, **5a**, **b** и **4'a**, **b**, **5'a**, **b** в соотношении 19:1 и 19.6:1 соответственно. Продукты **4**, **5** выделяли хроматографированием на колонке с силикагелем и кристал-

лизацией из смеси петролейного эфира и CH_2Cl_2 (4:1).

(2S*,4R*,5S*)-Этил-4-бром-4-метилсульфонил-5-фенилпирролидин-2-карбоксилат (4a). Выход 2.56 г (68%), т.пл. 110–111°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3301 сл (NH), 1732 о.с (C=O), 1462 сл, 1311 ср, 1273 сл, 1230 сл, 1138 ср, 1126 ср, 764 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.32 т (3H, OCH_2CH_3 , J 7.3 Гц), 2.15 с (3H, CH_3SO_2), 2.96 д.д (1H, H^3 , J 16.0, 9.2 Гц), 3.43 д.д (1H, $\text{H}^{3'}$, J 16.0, 7.8 Гц), 4.16 д.д (1H, H^2 , J 8.9, 7.9 Гц), 4.28 к (2H, OCH_2 , J 7.3 Гц), 4.57 с (1H, H^5), 7.40–7.46 м (3H_{аром}), 7.62–7.64 м (2H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.3 (OCH_2CH_3), 37.7 (CH_3SO_2), 42.2 (C^3), 57.6 (C^2), 62.0 (OCH_2), 74.8 (C^5), 78.7 (C^4), 128.3, 128.8, 129.5, 132.3 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 170.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 (0.9), 375 (0.9) [$\text{M}]^+$, 303 (56), 302 (39), 223 (11.8), 222 (8.1), 191 (54.5), 143 (53.7), 117 (100), 104 (5.8), 90 (10.7). Найдено, %: С 44.63; Н 4.79; N 3.74; S 8.46. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrNO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 44.69; Н 4.82; N 3.72; S 8.52. M 376.27.

(2S*,4R*,5S*)-Этил-4-бром-4-метилсульфонил-5-(4'-бромфенил)пирролидин-2-карбоксилат (4b). Выход 2.73 г (60%), т.пл. 95–96°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3318 сл (NH), 1728 с (C=O), 1466 ср, 1296 о.с, 1231 ср, 1138 с, 1126 ср, 841 ср, 818 с, 764 сл. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.32 т (3H, OCH_2CH_3 , J 7.3 Гц), 2.30 с (3H, CH_3SO_2), 2.95 д.д (1H, H^3 , J 16.0, 9.2 Гц), 3.41 д.д (1H, $\text{H}^{3'}$, J 16.0, 7.3 Гц), 4.15 д.д (1H, H^2 , J 8.7, 7.8 Гц), 4.28 к (2H, OCH_2 , J 7.3 Гц), 4.78 с (1H, H^5), 7.51 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.56 д (2H_{аром}, J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.3 (OCH_2CH_3), 38.2 (CH_3SO_2), 42.3 (C^3), 57.6 (C^2), 62.0 (OCH_2), 74.4 (C^5), 78.5 (C^4), 123.6, 130.1, 131.7, 131.9 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 170.8 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 457 (0.5), 455 (1.1), 453 (0.6) [$\text{M}]^+$, 381 (2.1), 301 (15), 270 (73.6), 269 (100), 268 (69), 223 (70.3), 222 (57.7), 197 (32.2), 195 (40), 143 (34.5), 115 (99.7), 104 (4.4), 89 (31.2), 63 (16.4). Найдено, %: С 36.99; Н 3.80; N 3.01; S 6.97. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 36.94; Н 3.76; N 3.08; S 7.04. M 455.16.

(2S*,4S*,5S*)-Этил-4-метилсульфонил-5-фенилпирролидин-2-карбоксилат (5a). Выход 2.02 г (68%), т.пл. 121–122°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3301 сл (NH), 1740 о.с (C=O), 1458 сл, 1296 о.с, 1207 ср, 1130 с, 779 ср. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.31

т (3H, OCH₂CH₃, *J* 7.3 Гц), 2.05 с (3H, CH₃SO₂), 2.65–2.77 м (2H, H³, H³), 3.22 уш.с (1H, NH), 3.68 д.д.д (1H, H⁴, *J* 14.2, 6.0, 2.3 Гц), 3.98 т (1H, H², *J* 8.7 Гц), 4.26 к (2H, OCH₂, *J* 7.3 Гц), 4.57 д (1H, H⁵, *J* 8.7 Гц), 7.31–7.42 м (3H_{аром}), 7.46 д (2H_{аром}, *J* 6.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.3 (OCH₂CH₃), 30.4 (C³), 40.5 (CH₃SO₂), 58.4 (C²), 61.7 (OCH₂), 64.6 (C⁴), 66.8 (C⁵), 128.0, 128.6, 128.7, 135.5 (C_{аром}), 171.8 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 297 (0.7) [M]⁺, 296 (1.1), 250 (34.8), 249 (35.7), 170 (100), 169 (73), 143 (36.8), 115 (29.3), 91 (16.1), 80 (10.6), 79 (10), 65 (7.4), 63 (6.8), 54 (7.7). Найдено, %: С 56.08; Н 6.22; N 4.53; S 10.73. C₁₄H₁₉NO₄S. Вычислено, %: С 56.55; Н 6.44; N 4.71; S 10.78. *M* 297.37

(2S*,4S*,5S*)-Этил-4-метилсульфонил-5-(4'-бромфенил)пирролидин-2-карбоксилат (5b). Выход 2.33 г (62%), т.пл. 137–138°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3291 сл, 1732 о.с, 1473 сл, 1377 ср, 1300 с, 1199 ср, 1127 с, 756 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.31 т (3H, OCH₂CH₃, *J* 6.9 Гц), 2.23 с (3H, CH₃SO₂), 2.69–2.73 м (2H, H³, H³), 3.68 д.д (1H, H⁴, *J* 14.0, 7.3 Гц), 3.96 т (1H, H², *J* 8.2 Гц), 4.27 к (2H, OCH₂, *J* 6.9 Гц), 4.54 д (1H, H⁵, *J* 6.4 Гц); 7.38 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц), 7.52 д (2H_{аром}, *J* 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.3 (OCH₂CH₃), 30.6 (C³), 40.7 (CH₃SO₂), 58.3 (C²), 61.8 (OCH₂), 63.8 (C⁴), 66.6 (C⁵), 122.6, 129.8, 131.8, 135.1 (C_{аром}), 171.9 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 376 (4.1), 375 (3.2) [M]⁺, 303 (34.6), 302 (40), 270 (32.5), 269 (42), 223 (74.2), 222 (100), 196 (13.5), 195 (19.5), 143 (83), 115 (67.6), 89 (23.1), 68 (15.1), 65 (8.1). Найдено, %: С 44.73; Н 4.79; N 3.74; S 8.60. C₁₄H₁₈BrNO₄S. Вычислено, %: С 44.69; Н 4.82; N 3.72; S 8.52. *M* 376.27.

РСА соединения 4a. Эксперимент выполнен на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Gemini S, графитовый монохроматор, CCD детектор SAPHIRE III. Определение параметров ячейки и измерение интенсивностей дифракционных отражений произведено с использованием пакета программ CrisAlisPro [46]. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [47]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по *F*² в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX [48] и WinGX [49]. Положение атомов водорода при атомах углерода

рассчитано геометрически с уточнением изотропных тепловых параметров и атомных координат. Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры соединения **4a** приведены в таблице. Эти данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (<https://www.ccdc.cam.ac.uk>, CCDC 1818596). Молекулярная графика выполнена с помощью программы ORTEP-3 [50]. Пространственное строение молекул пирролидина **4a** приведено на рисунке, кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры представлены в таблице.

Реакция пирролидинов 4a, b с DBU (общая методика). К раствору 1 ммоль пирролидина **4a** или **4b** в 8 мл сухого ТГФ добавляли 0.344 мл (2.3 ммоль) DBU. Смесь кипятили в атмосфере сухого аргона в течение 10 ч, затем упаривали досуха в вакууме водоструйного насоса и растворяли в 20 мл CH₂Cl₂. Раствор последовательно промывали 10 мл 5%-ной HCl, 10 мл воды, сушили Na₂SO₄. После удаления растворителя остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Получили кристаллические пирролы **6a, b**.

Этил-5-фенил-1H-пиррол-2-карбоксилат (6a). Выход 0.15 г (71%), т.пл. 123–124°C (124–125°C [38], 121–122 С из этанола [39]). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3263 ср, 1670 о.с (C=O), 1508 сл, 1466 ср, 1439 ср, 1369 ср, 1334 ср, 1288 ср, 1269 о.с, 1250 с, 1157 с, 1026 ср, 798 ср, 763 с, 659 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.37 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 4.35 к (2H, OCH₂, *J* 6.9 Гц), 6.55 д.д (1H, H_{пиррол}, *J* 3.7, 2.7 Гц), 6.98 д.д (1H, H_{пиррол}, *J* 3.7, 2.1 Гц), 7.30 т.т (1H_{аром}, *J* 7.3, 1.1 Гц), 7.38–7.42 м (2H_{аром}), 7.61–7.63 м (1H_{аром}), 9.81 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.6 (CH₃), 60.6 (OCH₂), 108.1, 116.9, 123.5, 125.0, 127.8, 129.0, 131.5, 137.1 (C_{аром}), 161.6 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 215.05 (16.6) [M]⁺, 170.06 (10.9), 169.02 (36.1), 141.05 (29.5), 140.04 (21.3), 115.05 (35), 114.06 (23.3), 113.03 (8.1), 99.07 (87.9), 98.07 (73.9), 89.05 (8.9), 71.04 (12.4), 70.14 (15.9), 69.07 (8.3), 57.92 (7.8), 56.08 (8.6), 55.06 (11.6), 45.07 (8.6), 44.03 (100), 43.20 (16.6). Найдено, %: С 72.43; Н 6.12; N 6.54. C₁₃H₁₃NO₂. Вычислено, %: С 72.54; Н 6.09; N 6.51. *M* 215.25.

Этил-5-(4-бромфенил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилат (6b). Выход 0.22 г (74%), т.пл. 159–160°C (170–172°C [40]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3317 ср, 2978 сл, 2916 сл, 1693 о.с, 1466 ср, 1280 с, 1269 с, 1165 ср, 1006 сл, 829 ср, 790 ср, 756 ср, 648 сл, 501 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.36 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 4.32 к (2H, OCH₂, *J* 6.9 Гц), 6.52 д.д (1H, H_{пиррол}, *J* 3.8, 2.7 Гц), 6.96 д.д (1H, H_{пиррол}, *J* 3.8, 2.5 Гц), 7.50 уш.с (4H_{аром}), 10.0 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.6 (CH₃), 60.8 (OCH₂), 108.4, 117.0, 121.6, 123.9, 126.6, 130.5, 132.1, 136.0 (C_{аром}), 161.7 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 294.98 (23.2), 292.99 (26) [*M*]⁺, 249.96 (10.6), 248.95 (46.9), 247.98 (10.1), 246.95 (46.5), 220.97 (15.3), 218.97 (13.8), 194.97 (13.4), 192.95 (14.4), 141.08 (18.3), 140.06 (100), 115.07 (8.5), 114.08 (32), 113.06 (31.9), 88.05 (12.7), 87.05 (8.3), 75.05 (7.5), 70.68 (7.6), 63.05 (12.1). Найдено, %: С 53.12; Н 4.16; N 4.63. С₁₃H₁₂BrNO₂. Вычислено, %: С 53.08; Н 4.11; N 4.76. *M* 294.14.

Реакция пирролидинов 4a, b с этилатом натрия в этаноле (общая методика). В запаянной стеклянной ампуле нагревали при 90°C в течение 24–25 ч смесь 3 мл 2 М раствора этилата натрия в этаноле и 1 ммоль пирролидина **4a, b**. Реакционную смесь нейтрализовали раствором конц. HCl в этаноле (1:1). Летучую часть упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяли в 20 мл CH₂Cl₂, фильтровали и сушили Na₂SO₄. После удаления растворителя на ротонном испарителе сырой продукт хроматографировали на колонке с силикагелем. Кристаллизацией из петролейного эфира выделяли в индивидуальном состоянии соединения **6a** и **6b** с выходами 31 и 21% соответственно.

Реакция пирролидинов 5a, b с этилатом натрия (общая методика). К 3 мл 2 М раствора этилата натрия в этаноле добавляли 2 ммоль пирролидина **5a, b**. Смесь нагревали в запаянной ампуле при 90°C в течение 25 ч. Ампулу вскрывали, ее содержимое нейтрализовали раствором конц. HCl в этаноле, летучую часть упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяли в 20 мл CH₂Cl₂, фильтровали и сушили Na₂SO₄. После удаления растворителя остаток анализировали ЯМР ¹H. Из пирролидина **5a** получили смесь сложного эфира **6a** и кетона **7a** в соотношении 1:4,

из пирролидина **5b** – смесь соединений **6b** и **7b** в соотношении 1:4.5. Продукты разделяли хроматографированием на колонке с силикагелем, очищали кристаллизацией.

1-(5-Фенил-1*H*-пиррол-2-ил)этан-1-он (7a). Выход 0.17 г (57%), т.пл. 163–164°C (163.5–164.5°C из этанола [41], 154°C из метанола [42]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3298 с (NH), 1643 о.с (C=O), 1512 ср, 1469 ср, 1415 ср, 1284 ср, 1269 с, 1068 сл, 910 сл, 794 с, 763 с, 686 ср, 655 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.46 с (3H, CH₃), 6.57 д.д (1H, H_{пиррол}, *J* 3.7, 2.7 Гц), 6.96 д.д (1H, H_{пиррол}, *J* 3.9, 2.7 Гц), 7.32 т.т (1H_{аром}, *J* 7.3, 1.4 Гц), 7.40–7.44 м (2H_{аром}), 7.60–7.62 м (1H_{аром}), 9.71 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 25.4 (CH₃), 108.4, 118.5, 125.1, 128.3, 129.2, 131.1, 132.7, 138.5 (C_{аром}), 187.8 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 186.09 (8.6), 185.06 (62.5) [*M*]⁺, 171.05 (11.7), 170.03 (93.2), 156.06 (4.1), 142.06 (11), 140.05 (6.3), 116.07 (11.6), 115.06 (100), 114.05 (7.4), 113.04 (5.4), 89.05 (14.3), 88.04 (3.8), 77.07 (5.9), 70.56 (7.1), 65.07 (5.4), 63.05 (8.9), 57.57 (5.7), 51.06 (6.1), 43.18 (4.7). Найдено, %: С 77.91; Н 5.89; N 7.54. С₁₂H₁₁NO. Вычислено, %: С 77.81; Н 5.99; N 7.56. *M* 185.22.

1-[5-(4-Бромфенил)-1*H*-пиррол-2-ил]этан-1-он (7b). Выход 0.18 г (41%), т.пл. 172–173°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 498 сл, 795 с, 829 ср, 987 сл, 1053 ср, 1269 ср, 1281 с, 1419 ср, 1466 с, 1504 сл, 1650 оч.с, 3279 ср. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.36 с (3H, CH₃), 6.45 д.д (1H, H_{пиррол}, *J* 3.7, 2.7 Гц), 6.86 д.д (1H, H_{пиррол}, *J* 3.9, 2.7 Гц), 7.39 д (2H_{аром}, *J* 8.7 Гц), 7.43 д (2H_{аром}, *J* 8.7 Гц), 9.82 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 25.5 (CH₃), 108.7, 118.7, 122.2, 126.6, 130.1, 132.2, 132.9, 137.5 (C_{аром}), 188.1 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 264.96 (53.2), 262.97 (56.6) [*M*]⁺, 249.94 (70.8), 247.94 (72.2), 194.96 (61.8), 192.96 (67), 169.03 (27.3), 141.07 (39.1), 140.06 (44.2), 115.08 (28.3), 114.06 (100), 113.06 (52.5), 99.09 (37.3), 98.18 (23.1), 97.6 (20.7), 88.06 (33.7), 87.06 (22.7), 63.06 (32.3), 44.05 (36.1), 43.20 (23.3). Найдено, %: С 54.55, Н 3.80, N 5.29. С₁₂H₁₀BrNO. Вычислено, %: С 54.57, Н 3.82, N 5.3. *M* 264.12.

Реакция пирролидина 5a с трет-бутилатом калия. К 5 мл 0.356 М раствора трет-бутилата калия в абсолютном ТГФ добавляли 0.5 г (1.68 ммоль) пирролидина **5a**. Смесь нагревали в

инертной атмосфере при перемешивании на магнитной мешалке в запаянной ампуле при 60°C в течение 1 ч, охлаждали до 25°C и перемешивали еще 72 ч. Ампулу вскрывали, содержимое выливали в насыщенный раствор NH₄Cl, экстрагировали 5×20 мл CH₂Cl₂, сушили MgSO₄. После удаления растворителя остаток очищали кристаллизацией из смеси CH₂Cl₂–петролейный эфир (4:1).

7-Фенил-2λ⁶-тиа-6-азабицикло[3.2.1]октан-2,2,4-трион (8a). Выход 0.21 г (51%), т.пл. 143–144°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3395 ср (NH), 2978 ср, 2920 ср, 1725 с (C=O), 1493 сл, 1450 сл, 1312 о.с (SO₂), 1115 о.с (SO₂), 991 ср, 860 ср, 752 ср, 702 ср, 574 ср, 540 ср. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 2.17 д (1H, H⁸, *J* 14.6 Гц), 2.39 д.т (1H, H⁸, *J* 13.7, 6.4 Гц), 3.73 д.д (1H, H¹, *J* 5.5, 2.7 Гц), 3.88 д (1H, H⁵, *J* 6.9 Гц), 4.06 д.д (1H, H³, *J* 15.1, 2.7 Гц), 4.13 д (1H, NH, *J* 5.5 Гц), 4.87 д (1H, H³, *J* 14.6 Гц), 5.07 д (1H, H⁷, *J* 6.4 Гц), 7.28 т.т (1H, H^{4'}_{аром}, *J* 7.3, 1.4 Гц), 7.37 т.д (2H, H^{3'}_{аром}, *J* 7.3, 1.4 Гц), 7.43 д (2H, H^{2'}_{аром}, *J* 6.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 27.4 (C⁸), 58.7 (C⁷), 62.2 (C³), 64.0 (C⁵), 67.3 (C¹), 126.2 (C^{2'}_{аром}, C^{6'}_{аром}), 127.2 (C^{4'}_{аром}), 128.3 (C^{3'}_{аром}, C^{5'}_{аром}), 143.0 (C^{1'}_{аром}), 200.0 (C=O). Найдено, %: C 57.33, H 5.20, N 5.56. C₁₂H₁₃NO₃S. Вычислено, %: C 57.35, H 5.21, N 5.57. *M* 251.30.

ВЫВОДЫ

Сравнительно легкодоступные сульфонилзамещенные производные 5-арилпирролидин-2-карбоновой кислоты представляют интерес в качестве удобных предшественников в синтезе пирролов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № 0729-2020-0058.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Loya S., Rudi A., Kashman Y., Hizi A. *Biochem. J.* **1999**, *344*, 85–92. doi 10.1042/bj3440085
- Pindur U., Kim Y.-S., Mehrabani F. *Curr. Med. Chem.* **1999**, *6*, 29–69.
- Kashman Y., Koren-Goldshlager G., Gravalos M.D.G., Schleyer M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 997–1000. doi 10.1016/S0040-4039(98)02467-8
- Biava M., Fioravanti R., Porretta G.C., Deidda D., Maullu C., Pompei R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 2983–2988. doi 10.1016/S0960-894X(99)00510-7
- Mortensen D.S., Rodriguez A.L., Carlson K.E., Sun J., Katzenellenbogen B.S., Katzenellenbogen J.A. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 3838–3848. doi 10.1021/jm010211u
- Bellina F., Rossi R. *Tetrahedron.* **2006**, *62*, 7213–7256. doi 10.1016/j.tet.2006.05.024
- Knorr L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 1635–1642. doi 10.1002/cber.18840170220
- Paal C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 367–371. doi 10.1002/cber.18850180175
- Braun R.U., Mueller T.J.J. *Synthesis.* **2004**, 2391–2406. doi 10.1055/s-2004-831192
- Hantzsch A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1474–1476. doi 10.1002/cber.189002301243
- Padwa A., Gruber R., Pashayan D. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 454–455. doi 10.1021/jo01265a108
- Balme G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6238–6241. doi 10.1002/anie.200461073
- Tejedor D., Gonzalez-Cruz D., Garcia-Tellado F., Marrero-Tellado J.J., Rodriguez M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8390–8391. doi 10.1021/ja047396p
- Joshi U., Pipelie M., Naud S., Dubreuil D. *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 261–288. doi 10.2174/1385272053369132
- Cyr D.J.S., Martin N., Arndtsen B.A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 449–452. doi 10.1021/ol062773j
- Knight D.W., Redferna A.L., Gilmore J. *Synlett.* **1998**, 731–732. doi 10.1055/s-1998-1768
- Knight D.W., Redferna A.L., Gilmore J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* **2001**, 2874–2883. doi 10.1039/B106739G
- Gupton J.T., Krolikowski D.A., Yu R.H., Vu P. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5480–5483. doi 10.1021/jo00046a033
- Barton D.H.R., Kervagoret J., Zard S.Z. *Tetrahedron.* **1990**, *46*, 7587–7598. doi 10.1016/S0040-4020(01)89069-4
- Arrieta A., Otaegui D., Zubia A., Cossio F.P., Diaz-Ortiz A., de la Hoz A., Herrero M.A., Prieto P., Foces-Foces C., Pizarro J.L., Arriortua M.I. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4313–4322. doi 10.1021/jo062672z
- Bergner I., Opatz T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7083–7090. doi 10.1021/jo070426x
- Bergner I., Wiebe C., Meyer N., Opatz T. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8243–8253. doi 10.1021/jo901759u

23. Ruano J.L.G., Tito A., Peromingo M.T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 981–987. doi 10.1021/jo010797s
24. Ruano J.L.G., Tito A., Peromingo M.T. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10013–10019. doi 10.1021/jo035369w
25. Heine H.W., Peavy R. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3123–3126. doi 10.1016/S0040-4039(01)89232-7
26. Haake G., Struve D., Montforts F.-P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9703–9704. doi 10.1016/0040-4039(94)88364-5
27. Lygin A.V., Larionov O.V., Korotkov V.S., de Meijere A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 227–236. doi 10.1002/chem.200801395
28. Lygin A.V., de Meijere A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9094–9124. doi 10.1002/anie.201000723
29. Abel Y., Haake E., Haake G., Schmidt W., Struve D., Walter A., Montforts F.-P. *Helv. Chim. Acta.* **1998**, *81*, 1978–1996. doi 10.1002/(SICI)1522-2675(19981111)81:11<1978::AID-HLCA1978>3.0.CO;2-T.
30. López-Pérez A., Adrio J., Carretero J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10084–10085. doi 10.1021/ja804021m
31. López-Pérez A., Adrio J., Carretero J.C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 340–343. doi 10.1002/anie.200805063
32. Robles-Machín R., González-Esguevillas. M., Adrio J., Carretero J.C. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 233–236. doi 10.1021/jo902103z
33. Robles-Machín R., López-Pérez A., González-Esguevillas. M., Adrio J., Carretero J.C. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9864–9873. doi 10.1002/chem.201000742
34. Kudryavtsev K.V., Ivantcova P.M., Churakov A.V., Vasin V.A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4300–4303. doi 10.1016/j.tetlet.2012.05.160
35. Blaney P., Grigg R., Rankovic Z., Thornton-Pett M., Xu J. *Tetrahedron.* **2002**, *58*, 1719–1737. doi 10.1016/S0040-4020(02)00029-7
36. Васин В.А., Калязин В.А., Петров П.С., Сомов Н.В. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 513–523. [Vasin V.A., Kalyazin V.A., Petrov P.S., Somov N.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 426–435.] doi 10.1134/S107042801904002X
37. Casas J., Grigg R., Najera C., Sansano J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *123*, 1971–1982. doi 10.1002/1099-0690(200105)2001:10<1971::AID-EJOC1971>3.0.CO;2-U
38. Eelder T., Gregory L.C., Orozco A., Pflug J.L., Wiens P.S., Wilkinson T.J. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 763–767. doi 10.1080/00397918908050991
39. Evangelidou E.K., McEwen W.E. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4110–4118. doi 10.1021/jo01350a056
40. Gupton J.T., Petrich S.A., Smith L.L., Bruce M.A., Du K.X., Dueno E.E., Jones C.R., Sikorski J.A. *Tetrahedron.* **1996**, *52*, 6879–6892. doi 10.1016/0040-4020(96)00338-9
41. Шкурко О.П., Мамаев В.П. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* **1967**, *6*, 98–103. [Schkurko O.P., Mamaev V.P. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk.* **1967**, *6*, 98–103.]
42. Gaist B., Knittel D. *Monatsh. Chem.* **1988**, *119*, 571–581. doi 10.1007/BF00809209
43. Chou Sh.-Sh.P., Yuan T.-M. *Synthesis.* **1991**, *1991*, 171–172. doi 10.1055/s-1991-26409
44. Gaillot J.-M., Gelas-Mialhe Y., Vessiere R. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1958–1966. doi 10.1139/v79-314
45. Buckley G.D., Charlish J.L., Rose J.D. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1514–1517. doi 10.1039/JR9470001514
46. Oxford Diffraction Ltd (version 1.171.36.21, release 14-08-2012 CrysAlis171.NET).
47. Clark R.C., Reid J.S. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **1995**, *51*, 887–897. doi 10.1107/S0108767395007367
48. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053273314026370
49. Farrugia L.J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838. doi 10.1107/S0021889899006020
50. Farrugia L.J. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854. doi 10.1107/S0021889812029111

Synthesis and Aromatization of Ethyl Esters of *cis*-4-Methylsulfonyl-*cis*-5-arylprolines. Unusual Synthesis of 5-Aryl-2-acetylpyrrole

P. S. Petrov^{a, *}, V. A. Kalyazin^a, and N. V. Somov^b

^a National Research Ogarev Mordovia State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005 Russia

*e-mail: petrovpc@mrsu.ru

^b Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, prosp. Gagarina, 23, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

Received November 12, 2020; revised November 27, 2020; accepted November 30, 2020

1-Bromovinyl- and vinyl(methyl)sulfones with azomethynylides generated in situ from *N*-arylimines of glycine ethyl ester under the action of silver acetate and triethylamine (toluene, 20°C, 48 h) form ethyl esters of 4-methylsulfonyl-substituted *cis*-5-arylprolines in 1,3-dipolar cycloaddition reaction. Bromo-substituted adducts turn into the corresponding ethyl 5-aryl-1*H*-pyrrole-2-carboxylates at heating with an excess of DBU in THF or sodium ethylate in ethanol. Adducts vinyl (methyl)sulfone give a mixture of ethyl 5-aryl-1*H*-pyrrole-2-carboxylate and 5-aryl-2-acetylpyrrole at heating with sodium ethylate in ethanol in sealed ampoules at 90°C.

Keywords: 1,3-dipolar cycloaddition, aromatization, vinyl(methyl)sulfone, 5-arylproline, 5-aryl-1*H*-pyrrole-2-carboxylate, 5-aryl-2-acetylpyrrole